

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43782

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02				
B 2 9 D 22/00		7344-4F		
B 6 5 D 1/09				
C 0 8 K 5/05	K J U	7167-4J		
		7445-3E		
			B 6 5 D 1/ 00	A
			審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-232322	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成3年(1991)8月19日	(72)発明者	岡本 知大 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72)発明者	宇野 将成 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54)【発明の名称】 容器用ポリエステル樹脂組成物およびそれからなる容器

(57)【要約】

【目的】 飲料充填用として好適なアセトアルデヒド含有量の少ない容器を与える容器用ポリエステル材料を提供する。

【構成】 ポリエチレンテレフタレート100重量部と高級アルコール0.02〜3重量部からなる容器用ポリエステル樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル樹脂と該ポリエステル樹脂100重量部に対して0.02〜3重量部の高級アルコールからなる容器用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のポリエステル樹脂組成物からなる容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は容器用ポリエステル樹脂組成物および該樹脂組成物からなる容器に関する。さらに詳しくは、本発明はアセトアルデヒド含有量の少ないポリエステル容器を与える容器用ポリエステル樹脂組成物および該容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ポリエチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル樹脂を熔融成形して得られる容器は、透明性、力学物性、衛生性および経済性に優れる点からコーラなどの炭酸飲料、ミネラルウォーター等の飲料用容器として広く市場に出回っている。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートに代表される、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル樹脂は、通常その熔融重合時および熔融成形時に熱分解してアセトアルデヒドを発生する。容器材質中にアセトアルデヒドが存在すると、内容物充填後に溶出し内容物の味や匂いに悪影響を及ぼすため、ポリエステル容器材質中に存在するアセトアルデヒド量が少ない事が上記ポリエステル樹脂からなる容器における大きな評価項目となっている。とりわけ、コーラ、およびミネラルウォーターはアセトアルデヒドによる影響を極めて受けやすく、アセトアルデヒドの溶出がこれらの飲料の商品価値を著しく損なうことさえあるため、アセトアルデヒド含有量がより低減されたポリエステル容器が切望されているのが実情である。

【0003】主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル樹脂からなる容器材質中のアセトアルデヒド量を低減する一手法としては、容器を熔融成形するために使用するポリエステル樹脂としてアセトアルデヒド含有量が少ない物を使用する方法がある。その目的において、固相重合して得られたポリエステル樹脂を使用する事が効果的である事が知られている。すなわち、熔融重合法により得られたポリエステルプレポリマーを減圧下または不活性気体の流通下で固相重合に付することによって、該ポリエステルプレポリマーの中のアセトアルデヒド含有量を低下させながら重合度を上昇させることができる。しかしながら、かかる固相重合法で得られるポリエステル樹脂を熔融成形に伏して得られた容器であっても、用途によってはアセトアルデヒドの含有量が必ずしも十分に低いレベルであるとはいえず、アセトアルデヒドの含有量がなお一層少ない容器を

2

与える容器用ポリエステル材料が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的の1つは、アセトアルデヒド含有量の一層低減されたポリエステル容器を与える容器用ポリエステル材料を提供することにある、本発明の他の目的はアセトアルデヒド含有量のより少ないポリエステル容器を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の目的の1つは、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル樹脂と該ポリエステル樹脂100重量部に対して0.02〜3重量部の高級アルコールからなる容器用ポリエステル樹脂組成物を提供することにより達成される。また本発明によれば、上記の他の目的は、該ポリエステル樹脂組成物からなる容器を提供することにより達成される。

【0006】本発明におけるポリエステル樹脂は、グリコール成分の主成分としてエチレングリコールを好ましくは70モル%以上含むものである。ここでグリコール成分の1つとしてのエチレングリコールはそのエステル形成性誘導体を含み、該エステル形成性誘導体としてはエチレンオキシドが例示される。該ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂またはエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とする共重合ポリエステル樹脂などが機械的性質、透明性などに優れた容器を与える事から好ましい。この観点から共重合成分として、好ましくは全酸成分の10モル%以下の量のフタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸等のジカルボン酸；p-オキシ安息香酸のごときオキシ酸などのカルボン酸および好ましくは全アルコール成分の10モル%以下の量の1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノールなどのジオール；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコールなどのアルコールが例示される。

【0007】本発明におけるポリエステル樹脂は通常の方法に従って製造する事ができる。すなわち、主としてエチレングリコールからなるグリコール原料；主としてテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸低級アルキルエステルからなるジカルボン酸原料などのモノマーをエステル化反応またはエステル交換反応させ、得られた低重合体を熔融重合して得られたプレポリマーを固化させ、ダイス状、円柱状などの任意の形状のチップとし、ついで該チップを固相重合する事によって、本発明におけるポリエステル樹脂を得る事ができる。熔融重合は二酸化ゲルマニウムなどのエステル重合

触媒の存在下に減圧下、250～290℃の条件で行う事が好ましい。溶融重合で生成するプレポリマーの極限粘度は0.35～0.70dl/gの範囲内である事が好ましい。なお、エステル化反応、エステル交換反応または溶融重合において、反応系中にテトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリエタノールアミン、トリエチルアミンなどの有機アミンなどのジエチレングリコール副生抑制剤を添加してもよい。ジエチレングリコール副生抑制剤を添加することによって容器でのアセトアルデヒド量が一層低減される場合がある。プレポリマーチップは190℃以下の温度で予備乾燥した後固相重合する事が好ましい。固相重合は、減圧下または窒素ガスなどの不活性ガスの流通下に190～240℃の温度でプレポリマーチップを流動させる事によって行う事が好ましい。機械的性質の良好な容器を得る目的において、固相重合により得られるポリエステル樹脂の極限粘度は0.6～0.9dl/gの範囲内である事が好ましい。

【0008】本発明のポリエステル樹脂組成物は、上記ポリエステル樹脂に加えて高級アルコールを含む。該高級アルコールとしては、ステアリルアルコール、セチルアルコール、メリシルアルコールなどの炭素数10～35の鎖状飽和脂肪族アルコールが好ましい。本発明のポリエステル樹脂組成物における高級アルコールの含有割合は、ポリエステル樹脂100重量部に対して0.02～3重量部であり、好ましくは0.1～2重量部である。高級アルコールの量がポリエステル樹脂100重量部に対して0.02重量部未満であると、得られる容器のアセトアルデヒド含有量を十分に低下させることができない。一方、3重量部を越えると得られる容器のアセトアルデヒド含有量の低減効果が低下し、また容器の透明性が低下する。高級アルコールのポリエステル樹脂中への配合方法としては(1)ポリエステル樹脂の製造中に反応系中に添加する方法、(2)ポリエステル樹脂の溶融成形時に添加する方法などの任意の方法が採用される。なお、本発明のポリエステル樹脂組成物には、着色剤、充填剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、界面活性剤などの公知の添加剤および/またはポリエチレン、ポリカーボネート、エチレン/ビニルアルコール共重合体などの異種ポリマーが含有されていてもよい。

【0009】本発明の容器は、上記ポリエステル樹脂組成物を用いて、通常のポリエステル樹脂において一般的に使用され得る溶融成形法によって製造する事が可能である。例えば、該ポリエステル樹脂組成物は、通常の押出吹込法、射出吹込法、プリフォームを再加熱後に吹込成形する方法(コールドバリソン法)などの吹込成形法により、炭酸飲料、ジュース、ミネラルウォーターなどの飲料を充填するために好適な中空容器とすることができる。また、押出成形によりシート化した後、真空あるいは圧空熱成形によりカップ、トレーなどの容器とする

事もできる。なお、かかる溶融成形では、一般的にポリエステル樹脂の融点以上かつ通常320℃以下の成形温度が採用されるが、溶融成形時のアセトアルデヒドの生成を抑制するためには可及的に低い温度および短い滞留時間で成形する事が好ましい。

【0010】

【実施例】以下、実施例で本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0011】なお、以下の参考例、実施例および比較例において採用された測定方法は次の通りである。

【0012】(1) 極限粘度

試料(プレポリマーまたはポリエステル樹脂)のフェノール/テトラクロロエタン等重量混合溶媒の溶液を用いて、30℃で粘度を測定した結果に基いて求めた。

【0013】(2) 中空容器中のアセトアルデヒド量
乾燥ポリエステル樹脂チップを用いてバレル温度290℃、サイクル時間36秒、金型温度12℃の条件で射出成形によりプリフォームを形成し、次にこのプリフォームを加熱し、吹込直前でのプリフォーム温度100℃、吹込圧20K g/cm²の条件で吹込成形する事により内容積1.5リットルの丸底中空容器を作製した。なお、射出成形機としては日精ASB50を用い、吹込成形機としてはコーボプラスTLB01を用いた。このようにして得られた丸底中空容器を成形直後に密栓して21℃、相対湿度65%で1時間放置し、次いで容器内の空気を窒素ガスで置換した後、密栓して21℃、相対湿度65%で24時間放置した。容器内の窒素ガスを回収して、島津製作所製ガスクロマトグラフGC-9Aで定量分析し、該窒素ガスのアセトアルデヒド濃度(μ g/dl)を求めた。

【0014】参考例

テレフタル酸100重量部とエチレングリコール45重量部とからなるスラリーに100ppmのテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを加え、これを加圧下、250℃でエステル化し、エステル化率95%のビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートおよびその低重合体の混合物を調製した。次いで該混合物124重量部に触媒としての二酸化ゲルマニウム0.016重量部を加えて絶対圧1トールの減圧下、280℃で重合反応を行い、極限粘度0.60dl/gのプレポリマーを調製し、ノズルからストランド状に押し出し、切断して円柱状チップにした。得られたプレポリマーのチップを150℃で5時間乾燥したのち、窒素気流下、205℃で15時間固相重合した。得られたポリエステル樹脂チップの極限粘度は0.75dl/gであった。

【0015】実施例1および2

参考例で得られたポリエステル樹脂チップを溶融押出機に供給し、該ポリエステル樹脂を溶融状態において表1に示す量のステアリルアルコールと混練した後、プリフ

5

6

フォームに射出成形した。次いで該プリフォームを吹込成形する事により内容積1.5リットルの透明性の良好な丸底中空容器をそれぞれ得た。該丸底中空容器のアセトアルデヒド量を表1に示す。

【0016】比較例

参考例で得られたポリエステル樹脂チップを溶融押出機*

*に供給し、ステアリルアルコールを配合することなく射出成形を行い、次いで吹込成形する事により内容積1.5リットルの透明性の良好な丸底中空容器を得た。該丸底中空容器のアセトアルデヒド量を表1に示す。

【0017】

【表1】

	ステアリルアルコールの 添加量(重量部)(注)	得られた丸底中空容器の アセトアルデヒド量($\mu\text{g}/\text{dl}$)
実施例1	0.50	3.2
実施例2	1.00	2.7
比較例	0	4.5

(注) ポリエステル樹脂100重量部基準

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、上記の実施例から明らかとなり、アセトアルデヒド含有量の低減された容器を与える容器用ポリエステル樹脂組成物が提供される。※30

※また本発明により提供される容器は、アセトアルデヒド含有量が少ないことから、コーラ、ミネラルウォーターなどのアセトアルデヒドにより味または匂いが低下しやすい飲料を充填するための容器として特に好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

// B29K 67:00

識別記号

片内整理番号

4F

F I

技術表示箇所